

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

Offenlegungsschrift

⑩ DE 195 37 821 A 1

⑮ Int. Cl. 6:

C 08 J 7/04

C 08 J 5/12

B 32 B 27/14

B 06 D 7/04

F 16 L 59/00

// B32B 5/16,15/16,

G10K 11/182

⑯ Anmelder:

Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

⑰ Erfinder:

Frank, Dierk, Dr., 65719 Hofheim, DE; Schwertfeger,
Fritz, Dr., 60529 Frankfurt, DE; Zimmermann,
Andreas, Dr., 64347 Griesheim, DE

⑯ Aerogelbeschichtete Folie

⑰ Die Erfindung betrifft eine beschichtete Folie, die eine Aerogelschicht enthält, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung.

DE 195 37 821 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 02.97 702 010/134

11/26

DE 195 37 821 A 1

Beschreibung

Die Erfiordung betrifft Wärmedämmstoffe auf Basis von Aerogelen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

5 Aerogele sind bochporöse Materialien mit niedriger Dichte, die durch Bildung eines Gels und anschließender Entfernung der Flüssigkeit unter weitgehender Erhaltung der Gelstruktur hergestellt werden.

Nach einer enger gefaßten Definition (siehe z. B. Gesser und Goswanni, Chem. Rev. 1989, 89, 767) versteht man unter Aerogenen Materialien, bei deoceo die Flüssigkeit aus dem Gel unter überkritischen Bedingungen entfernt wurde, während man bei Geltrocknung unter untermkritischen Bedingungen von Xerogelen und im Falle der Entfernung der Flüssigkeit aus dem gefroreneo Zustad durch Sublimation von Kryogelen spricht.

10 Aerogele im Sinne der Erfiindung umfasseo all diese Materialien und können außer Luft auch beliebige andere Gase enthalten. Die Gase können auch unter Vakuum aus dem Aerogel entfernt werden.

Insbesondere Aerogele mit Porositäten von über 60% und Dichteo uoter 0,6 g/cm³ weisen eine sehr geringe Wärmeleitfähigkeit auf und eignen sich daher als Wärmedämmstoffe. Aufgrund ihrer geringen Dichte sind 15 solche Materialien jedoch mechanisch wenig stabil.

Zur Überwindung dieses Nachteils sind beispieleweise in der EP-A 0 340 707 und DE-A 44 37 424 aerogelhal-
tige Zusammensetzung beschrieben, die zusätzlich ein Bindemittel enthalten. Um zu mechanisch anspruchs-
vollen Aerogelen zu gelangen, die zudem transparent sind, kann das Aerogel durch Einbau von Fasern verstärkt
werden (siehe z. B. DE-A 44 30 642). Alle diese Verfahren haben jedoch den Nachteil, daß durch den Einbau von Fremdstoffen die Wärmeleitfähigkeit des Aerogelmaterials selbst erhöht wird.

20 Brinker et al. (Nature 1995, 374, 439) beschreiben ein Verfahren zur Herstellung dünner Aerogelfilme auf starren Substraten, wobei als eine mögliche Anwendung die wärmeisolierende Verkleidung voo Gebäuden gesehen wird.

Es wurde nun Überraschend gefunden, daß sich Aerogele auch als dünne Schicht auf flexibleo Folien aufbrin-
gen lassen, womit sich Aerogelmaterialien mit einer guten mechanischen Stabilität herstellen lassen.

25 In der DE-A 38 44 003 sind mit Kieselgel beschichtete Folien beschrieben, die zudem photochrome Verbin-
dungen enthalten. Zu ihrer Herstellung wird in einem Flottenbehälter eine Waschlüssigkeit, die neben deo
photochromeo Substanzeo bis zu 5% Polyvinylalkohol enthält, vorgelegt. Durch die Flotte wird eine transpareo-
te Folie, beispieleweise eine Polyacrylatfolie, hindurchgeführt und auf den hierbei gebildeten Flüssigkeitsfilm
30 Wasserglas- und Schwefelsäurelösung aufgesprührt, wobei sich Kieselgel abscheidet. Die so beschichtete Folie
wird einer Trocknung bei ca. 80°C und einem Druck von 0,1 bis 0,5 bar unterzogen. Bei diesem Herstellungsver-
fahren entsteht jedoch kein Produkt mit Gelstruktur, es handelt sich also nicht um eine aerogelbeschichtete
Folien.

35 Gegenstand der Erfiindung ist daher eine beschichtete Folie, enthaltend eine Aerogelschicht.
In einer speziellen Ausführungsform der erfundungsgemäßen Folie ist das, vorzugsweise als Pulver oder
Granulat vorliegende, Aerogel in die Folie eingeschlossen. Das Aerogel kann dabei evakuiert sein, muß es aber
nicht.

40 Die erfundungsgemäß beschichtete Folie weist neben einer geringen Wärmeleitfähigkeit eine gute mechani-
sche Stabilität auf.

45 Sie ermöglicht in einfacher Weise eine hobe Lichttransmissioo und eignet sich damit auch zur transluzenten
und opaken Wärmedämmung.

Durch eine niedrige Dielektrizitätskonstante, verbundeo mit einem geringen Verlustfaktor, eignet sie sich
auch für elektronische Anwendungen.

50 Als Folien eignen sich alle gängigeo Folienmaterialien, wie Polyester, beispieleweise Polyethyleoterepbthalat
(PET), Cellulose und ihre Derivate, beispieleweise Cellophan®, Polyolefine, beispieleweise Polyethylen, Polypro-
pylen, Polystyrol, Polymethyl(meth)acrylate, Polyvinylchlorid, Polyamide und Polycarbonate, wobei Molgewich-
te und Orientierungen im allgemeine unkritisch sind. Die Folien könneo außerdem Fasern (z. B. Glasfasern)
enthalten. Ebenso geeignet sind Metallfolien, beispieleweise aus Aluminium, wobei in diesem Fall opake Anwen-
dungen verfolgt werden.

55 Bevorzugte Folienmaterialieo sind Polypropylen- und Polyethylenterepbthalatfilme, wobei biaxial orientierte
Folien besonders bevorzugt sind. Vorteilhaft sind auch solche Folien, die eine möglichst geringe Entflammbar-
keit auszeichnet.

Die Folie kann auch bedruckt oder gefärbt sein.
Zur bessereo Haftung der Aerogelschicht werden die Filme vorzugsweise nach gängigen, dem Fachmann
bekannten Verfahren vorbehandelt.

60 Bevorzugt ist eine chemische Vorbehandlung, beispieleweise mit Aminosiloxaneo oder Iminen, oder eine
Vorbehandlung durch Cornarentladungs-Verfahren.

Hierzu eignen sich grundsätzlich alle gängigen Beschichtungstechniken, wie Dipcoating, Spincoating oder
Rollercoating.

65 Die so vorbereiteten Folien habeo im allgemeinen eine Dicke von 5 bis 1000 µm.
Die erfundungsgemäße beschichtete Folie enthält vorzugsweise Aerogele mit Porositäteo über 60%, vorzugs-
weise über 70%, besonders bevorzugt über 80%. Die Dichte des Aerogels liegt bevorzugt unter 0,4 g/cm³. Die
Porosität ist dabei als prozentualer Anteil des Porenvolumens am Gesamtvolumeo des Aerogels definiert.

70 Die Wärmeleitfähigkeit des Aerogels sollte vorzugsweise weniger als 40 mW/mK, besonders bevorzugt
weniger als 25 mW/mK, betragen.

75 Die erfundungsgemäß verwendeten Aerogele werden im allgemeinen erhalten, in dem

- a) ein Sol hergestellt wird,

- b) dem Sol gegebenenfalls Fasern zugesetzt werden,
- c) das in b) erhaltene Sol in ein Gel überführt wird,
- d) die in dem Gel enthaltene Flüssigkeit ausgetauscht wird, und
- e) das in d) erhaltene Gel so getrocknet wird, daß ein Aerogel entsteht.

Als Ausgangsmaterial für Schritt a) dienen für die Sol-Gel-Technik geeignete Metalloxidverbindungen, insbesondere Si- und Al-Verbindungen (C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel-Science, 1990, Kap. 2 und 3) wie Si- oder Al-Alkoxide, Wasserglas, organische Polykondensate auf Basis von Melaminformaldehydharzen (US-A 5,086,085) oder Resorcinformaldehydharzen (US-A 4,873,218) oder Mischungen derselben. Weiterhin kann das Sol aus partikulärem oder kolloidalem Si- oder Al-Oxid bestehen. Bevorzugt eingesetzt werden Si-Verbindungen, insbesondere Wasserglas.

Die Solpartikel tragen auf der Oberfläche funktionelle Gruppen, die zur Kondensation fähig sind. Diese Gruppen werden im folgenden Oberflächengruppen genannt. Typischerweise tragen Solpartikel aus Si- oder Al-Verbindungen hydrophile Hydroxylgruppen (OH). Herstellungsbedingt können auch noch Reste von Alkoxygruppen (OR) vorliegen, wenn Alkoxide als Ausgangsmaterial eingesetzt werden (C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel-Science, 1990, Kap. 10).

Setzt man dem Sol vor der Gelherstellung ein IR-Trübungsmittel, z. B. Ruß, Titandioxid, Eisenoxide oder Zirkondioxid zu, so kann der Strahlungsbeitrag zur Wärmeleitfähigkeit reduziert werden.

Zur Erzielung einer Färbung können gegebenenfalls Farbstoffe und/oder Farbpigmente zugesetzt werden.

Im Schritt b wird gegebenenfalls ein Fasermaterial zugesetzt.

Als Fasermaterial können anorganische Fasern, wie Glasfasern oder Mineralfasern, organische Fasern, wie Polyesterfasern, Aramidfasern, Nylonfasern oder Fasern pflanzlichen Ursprungs, sowie Gemische derselben verwendet werden. Die Fasern können auch geschichtet sein, z. B. Polyesterfasern, die mit einem Metall wie Aluminium metallisiert sind.

Bevorzugt sind Glasfasern sowie Fasern aus dem Material, das als Rohstoff für die unbeschichtete Folie dient.

Die Beschichtung kann auch einer besseren Anbindung des Aerogels an die Fasern dienen, in Analogie zu sog. "coupling agents" auf Glasfasern in glasfaserverstärkten Kunststoffen.

Durch den Zusatz des Fasermaterials kann auch ein optisch ansprechendes Erscheinungsbild der beschichteten Folie erreicht werden.

Um eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit durch die zugegebenen Fasern zu vermeiden, sollte

- a) der Volumenanteil der Fasern 0,1 bis 30%, vorzugsweise 0,1 bis 10% betragen und
- b) die Wärmeleitfähigkeit des Fasermaterials so gering wie möglich, vorzugsweise < 1 W/mK, sein.

Bei der Verwendung hoher Volumenanteile von Fasern mit hoher Dichte, wie z. B. Glasfasern, können auch Dichten bis zu 0,9 g/cm³ auftreten.

Durch geeignete Wahl von Faserdurchmesser und/oder -material kann der Strahlungsbeitrag zur Wärmeleitfähigkeit reduziert und eine größere mechanische Festigkeit erzielt werden. Dazu soll der Faserdurchmesser bei

- a) nichtmetallisierten Fasern vorzugsweise 0,1 bis 30 µm und/oder hei
- b) metallisierten Fasern vorzugsweise 0,1 bis 20 µm betragen.

Der Strahlungsbeitrag zur Wärmeleitfähigkeit kann weiter dadurch reduziert werden, daß IR-getrübte Fasern, z. B. mit Ruß geschwärzte PET-Fasern, verwendet werden.

Die mechanische Festigkeit der Aerogelschicht wird weiter durch Länge und Verteilung der Fasern im Aerogel beeinflußt.

Die Fasern können z. B. als einzelne Fasern ungeordnet oder ausgerichtet eingebracht werden. In diesem Fall sollten sie, um eine hinreichende Festigkeit des Verbundstoffs zu gewährleisten, vorzugsweise mindestens 1 cm lang sein.

Zur besseren Dispergierbarkeit der Fasern bzw. Benetzung des Vlieses können die Fasern mit einer geeigneten Schichte geschichtet sein. Die Beschichtung kann auch einer besseren Anbindung des Gels an die Fasern dienen.

Die Überführung des Sols in ein Gel (Schritt c) kann zum Beispiel durch Hydrolyse und Kondensation von Si- oder Al-Alkoxiden, Glielen von partikulärem oder kolloidalem Si- oder Al-Oxid oder einer Kombination dieser Methoden erfolgen. Die Herstellung von Si-haltigen Gelen wird beispielsweise in der WO 93/06044 beschrieben. Die Herstellung der organischen Gele wird z. B. in der US-A 5,086,085 und der US-A 4,873,218 beschrieben.

Falls in Schritt a) ein wässriges Sol verwendet wurde und der pH-Wert mit einer Mineralsäure verändert wurde, sollte das Gel mit Wasser elektrolytfrei gewaschen werden.

Eine Zugabe von Fasern kann, insbesondere im Fall von Einzelfasern auch während der Gelbildung erfolgen, wenn das Sol schon eine hohe Viskosität erreicht hat, aber noch nicht fest ist.

Es ist vorteilhaft, das in Schritt c) oder d) erhaltene Gel altern zu lassen, um die Gelfestigkeit zu erhöhen. Die Alterung des Gels findet im allgemeinen bei einer Temperatur von 20°C bis zum Siedepunkt der in dem Gel enthaltenen Flüssigkeit statt. Handelt es sich bei der Gelflüssigkeit beispielsweise um Wasser und bei der Gelmatrix um SiO₂, so findet der Alterungsprozeß im allgemeinen bei 20 bis 90°C, vorzugsweise 20 bis 70°C, bei einem pH-Wert von 6 bis 11, vorzugsweise 6 bis 9, innerhalb von 1 Minute bis 48 Stunden, insbesondere 5 Minuten bis 24 Stunden statt.

Die in dem Gel enthaltene Flüssigkeit wird in mindestens einem Waschprozeß (Schritt d) durch die gleiche oder eine andere Flüssigkeit ausgetauscht, die für die nachfolgende Trocknung in Schritt e) geeignet ist.

Die Schritte a) bis d) werden im allgemeinen bei einer Temperatur zwischen dem Gefrierpunkt der im Gel enthaltenen Flüssigkeit und 70°C, jedoch maximal der Siedetemperatur der im Gel enthaltenen Flüssigkeit durchgeführt.

Vorteilhaft kann das in Schritt d) erhaltene Gel unterkritisch zu einem Aerogelverbundstoff getrocknet werden. Das Trocknungsverfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß

- 10 e1) das im Schritt d) erhaltene Gel mit einer oder mehreren oberflächenmodifizierenden Substanzen so umgesetzt wird, daß ein so großer Anteil der Oberflächengruppen des Gels durch Gruppen der oberflächenmodifizierenden Substanz ersetzt wird, daß eine weitere Kondensation zwischen den Oberflächengruppen auf verschiedenen Porenoberflächen weitgehend unterdrückt wird und/oder durch Änderung des Kontaktwinkels zwischen Porenoberfläche und Flüssigkeit aus der getrocknet wird, die Kapillarkräfte reduziert werden,
- 15 e2) gegebenenfalls die in dem Gel enthaltene Flüssigkeit ausgetauscht wird und
- 15 e3) das resultierende Gel bei einer Temperatur unter der kritischen Temperatur der in dem Gel enthaltenen Flüssigkeit und einem Druck von 0,001 bar bis zu dem Dampfdruck dieser Flüssigkeit bei dieser Temperatur getrocknet wird.

Im Schritt d) muß zum Waschen eine für die folgenden Prozeßschritte geeignete Flüssigkeit verwendet werden. Enthält das Gel beispielsweise Wasser, empfiehlt es sich, das Gel mit einem protischen oder aprotischen organischen Lösungsmittel zu waschen bis der Wassergehalt des Gels ≤ 5 Gew.-%, bevorzugt ≤ 2 Gew.-% ist.

Als organische Lösungsmittel werden dabei im allgemeinen Ether, Ester oder Ketone sowie aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet. Bevorzugte Lösungsmittel sind Methanol, Ethanol, Aceton, Tetrahydrofuran, Essigsäureethylester, Dioxan, n-Hexan, n-Heptan und Toluol. Man kann auch Gemische aus den genannten Lösungsmitteln verwenden. Das Lösungsmittel muß hinsichtlich der im folgenden Schritt eingesetzten oberflächenmodifizierenden Substanz weitgehend inert sein.

Durch die in Schritt e1) verwendeten oberflächenmodifizierenden Substanzen wird ein großer Anteil der hydrophilen oder reaktiven Oberflächengruppen auf den Porenoberflächen zu hydrophoben oder zur weiteren Kondensation ungeeigneten Oberflächengruppen umgesetzt.

Als Folge wird eine weitere Kondensation zwischen Gruppen auf verschiedenen Porenoberflächen unterdrückt bzw. werden durch Änderung des Kontaktwinkels zwischen Porenwand und Flüssigkeitsmeniskus der Flüssigkeit aus der getrocknet wird, die Kapillarkräfte reduziert.

Im Fall, daß das Gel ein Silicium-, ein Aluminium- oder ein Siliciumaluminumoxidgel ist, treten als ursprüngliche Oberflächengruppen im allgemeinen Gruppen der Formel MOH oder MOR auf, wobei M = Al oder Si und R = C₁-C₆-Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, ist. Durch Umsetzung mit oberflächenmodifizierenden Substanzen der allgemeinen Formel R'_nMX_m werden die ursprünglichen Oberflächengruppen durch inerte Gruppen des Typs MR'_n teilweise oder ganz ersetzt. Dabei sind n und m ganze Zahlen größer als Null, deren Summe der Wertigkeit von M entspricht. R' ist Wasserstoff oder ein nicht reaktiver organischer linearer, verzweigter, zyklischer, aromatischer oder heteroaromatischer Rest wie z.B. C₁-C₁₅-Alkyl, bevorzugt C₁-C₆-Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, Cyclohexyl oder Phenyl; die R' sind unabhängig voneinander gleich oder verschieden oder können verhüllt sein. Weiter ist X ein Halogen, vorzugsweise Cl, oder ein Rest -OR'', -SR'', oder -NR''₂, wobei R'' einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach gleich oder verschieden substituierten aliphatischen Rest C₁ bis C₁₅ darstellt, in dem eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch -C=C-, -CH=CH-, -COO-, -O(C=O)-, SiR''₂-, -CO-, Phenylendiyl und/oder bis zu jede zweite CH₂-Einheit durch O oder NR'' ersetzt sein können, wobei R'' gleich Phenyl, C₁-C₁₅-Alkyl oder Benzyl ist, oder R'' ein Benzylrest oder Phenylrest bedeutet, der durch 1 bis 5 Substituenten R', OH, OR', COOR', OCOR', SO₃H, SO₂Cl, F, Cl, Br, NO₂ oder CN substituiert sein kann; im Falle von N können die R'' unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein. Ist m mindestens zwei, so können die X unabhängig voneinander gleich oder verschieden oder verhüllt sein. Es können auch Mischungen der oberflächenmodifizierenden Substanzen eingesetzt werden.

Bevorzugt werden Silylierungsmittel der Formel R'_{4-n}SiCl_n oder R'_{4-n}Si(OR'')_n mit n = 1 bis 3 eingesetzt, wobei R' und R'' die vorstehende Bedeutung haben. Auch Silazane sind geeignet. Vorzugsweise verwendet man Methyltrichlorsilan, Dimethylchlorosilan, Trimethylchlorsilan, Trimethylmethoxysilan oder Hexamethyldisilazan.

Vorzugsweise kann das silylierte Gel in Schritt e2) mit einem protischen oder aprotischen Lösungsmittel gewaschen werden, bis die umgesetzte oberflächenmodifizierende Substanz im wesentlichen entfernt ist (Restgehalt ≤ 1 Gew.-%). Geeignete Lösungsmittel sind dabei die für Schritt d) genannten. Analog sind die dort als bevorzugt genannten Lösungsmittel auch hier bevorzugt.

In Schritt e3) wird in einer besonderen Ausführungsform das gegebenenfalls verstärkte, oberflächenmodifizierte Gel bei Temperaturen von -30 bis 200°C, vorzugsweise 0 bis 100°C, sowie einem Druck von 0,001 bis 20 bar, bevorzugt 0,01 bis 5 bar, besonders bevorzugt 0,1 bis 2 bar, getrocknet. Höhere Temperaturen als 200°C und/oder höhere Drücke als 20 bar sind ohne weiteres möglich, aber sie sind mit überflüssigem Aufwand verbunden und bringen keine Vorteile mit sich.

Die Trocknung wird im allgemeinen so lange fortgeführt, bis das Gel einen Lösungsmittel-Restgehalt von weniger als 0,1 Gew.-% aufweist. Als Trocknungsverfahren geeignet sind zum Beispiel die Kontakt- und Konvektionstrocknung.

Darüber hinaus kann die Trocknung des Gels durch Verwendung von dielektrischen Trocknungsverfahren, z. B. durch Mikrowellentrocknung, wesentlich beschleunigt werden. Dazu wird nach der Oberflächenmodifikation das Lösungsmittel in Schritt e2), falls erforderlich, gegen ein Lösungsmittel ausgetauscht, das Mikrowellen

gut absorbiert wie z. B. Wasser, Ethanol oder vorzugsweise Aceton. Die Gele lassen sich dann in einem Mikrowellentrockner schnell trocknen. Es ist ebenfalls möglich, die Trocknung unter Einstrahlung sichtbarem Lichts durchzuführen.

Besonders vorteilhaft für Lösungsmittelaustausch und Trocknung sind Gele mit einer Dicke zwischen 0,5 und 5 mm, da die Dauer für den Austausch von Lösungsmitteln bzw. die Trocknungszeit wesentlich durch Diffusion des Lösungsmittels bzw. des Lösungsmitteldampfes bestimmt wird.

Bevorzugt ist Verfahren zur Herstellung von erfundungsgemäßen Aerogelverbundstoffen, enthaltend ein SiO₂-Aerogel, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

- a) eine wäbrige Wasserglaslösung (SiO₂-Konzentration im allgemeinen ≤ 10 Gew.-%, vorzugsweise ≤ 7 Gew.-%) auf einen pH-Wert ≤ 3 eingestellt wird, beispielsweise mit Hilfe eines sauren Ionenaustauscherharzes oder einer Mineralsäure, und zu der dabei entstandenen Kieselsäure eine Base, im allgemeinen NH₄OH, NaOH, KOH, Al(OH)₃ und/oder kolloidale Kieselsäure, gegeben wird,
- b) gegebenenfalls Fasern zugegeben werden,
- c) man die Kieselsäure polykondensieren lässt,
- d) das Gel mit einem organischen Lösungsmittel gewaschen wird, bis der Wassergehalt des Gels ≤ 5 Gew.-% ist,
- e1) das in Schritt d) erhaltene Gel mit einem Silyierungsmittel umgesetzt wird,
- e2) gegebenenfalls das silyrierte Gel mit einem organischen Lösungsmittel gewaschen wird bis der Restgehalt des unumgesetzten Silyierungsmittels ≤ 1 Gew.-% ist und
- e3) das in Schritt e1) oder e2) erhaltene silyrierte Gel bei -30 bis 200°C und 0,001 bis 20 bar getrocknet wird.

In Schritt a) wird bevorzugt ein saures Ionenaustauscherharz eingesetzt.

Der so erhaltene Verbundstoff ist hydrophob, wenn die durch die Oberflächenmodifikation aufgebrachten Oberflächengruppen hydrophob sind, z. B. bei der Verwendung von Trimethylchlorsilan. Die Hydropobizität kann nachträglich beispielsweise durch Austreibeo bzw. partielle Pyrolyse reduziert werden.

Alternativ kann in Schritt e) das in Schritt d) erhaltene Gel z. B. durch Überführung der im Gel enthaltenen Flüssigkeit in einen überkritischen Zustand und anschließendes Entfernen der Flüssigkeit vom Feststoff durch Entspannungsverdampfung bei überkritischer Temperatur zu einem Aerogelverbundstoff getrocknet werden. Dazu muß in Schritt d) für den Austausch eine für die Trocknung geeignete Flüssigkeit, wie z. B. flüssiges CO₂ oder Methanol benutzt werden. Typische Prozesse zur überkritischen Trocknung aus CO₂ sind z. B. in der US-A 4,610,863 oder in Bommel M.J., de Haan, A.B., Journal of Materials Science, 29, (1994), S. 943–948, und aus Methanol in der EP-B 0396076 oder der WO 93/06044 beschrieben.

Um zum Schluß ein hydrophobes Aerogel zu erhalten, kann das Gel zwischen Schritt d) und e), gegebenenfalls nach dem Lösungsmittelaustausch, mit einer oberflächenmodifizierenden Substanz umgesetzt werden, die zu einer Hydrophobisierung der Oberfläche führt. Gegebenenfalls muß nach diesem Schritt das Lösungsmittel noch einmal gegen die für die Trocknung geeignete Flüssigkeit ausgetauscht werden. Dazu geeignet sind z. B. die oben genannten Stoffe und Verfahren zur Oberflächenmodifikation. Vorteilhaft kann die Umsetzung aber auch nach der Trocknung durch eine Reaktion in der Gasphase erfolgen.

Vorzugsweise enthalteo die erfundungsgemäß verwendeteo Aerogele keine Bindemittel als Zusatzstoffe, um die Wärmeleitfähigkeit möglichst niedrig zu halten.

Die Herstellung der erfundungsgemäßen Folie erfolgt nach einer bevorzugten Variante so, daß ein geeignetes Sol, gegebenenfalls nach dem Schritt b), auf eine gegebenenfalls vorbehandelte Folie aufgebracht und durch Polykondensatioo zu einem Gel umgesetzt wird. Die Zugabe des Koodensationsmittels, beispielsweise einer Base, kann dabei kurz vor oder aber auch nach dem Aufbringen auf die Folie erfolgen.

Das Aufbringen kann nach unterschiedlichen, dem Fachmann geläufigen Dick- und Dünnenschichttechniken, wie Spritzen, Tauchen, Dipcoating, Spachteln und Verstreichen erfolgen.

Um bei Auftragen besonders homogene Schichten zu erhalten, kann das, gegebenenfalls verdünnte, Gel vor dem Beschichten einer Ultraschallbehandlung unterworfen werden.

Anschließend wird wie bei der Aerogel-Herstellung beschrieben weiterverfahren, wobei jedoch stets darauf geachtet werdeo muß, daß die eingestellten Temperatureo unter der Schmelz- oder Glastemperatur der unbeschichteteo Folie liegen, damit diese nicht zerstört wird.

Auf diese Weise hergestellte Folie zeigeo eine sehr gute Haftung des Aerogels und kaum Risse.

Eine weitere Produktionsvariante für die erfundungsgemäße Folie ist die Herstellung eines, vorzugsweise glasfaserverstärkten, Aerogels mit anschließendem Aufkleben der Aerogel-Schicht auf die gegebenenfalls vorbehandelte Folie.

Eine weitere Herstellung der erfundungsgemäßen Folie erfolgt durch Aufbringen von Aerogelpulver oder Aerogelgranulat, wobei ein Granulat auch ein konfektioniertes Pulver sein kann, dem gegebenenfalls Haftmittler z. B. in Form von Schmelzklebern zugesetzt werdeo auf eine gegebenenfalls vorbehandelte Folie. Anschließend wird eine zweite Folie gleichen oder unterschiedlicheo Typs auf die Aerogelschicht gelegt und gegebenenfalls unter Zuhilfenahme von Vakuumtechnik und gegebenenfalls unter Erhitzen an die erste Folie angedrückt und teilweise mit ihr so verschmolzen und/oder verklebt, daß Bereiche des Aerogels eingeschlossen werden. Die Folien können durch eine spezielle Texturierung oder eineo speziellen Formgebungsprozeß bereits Vertiefungen enthalten, die für einen Aerogeleinschluß förderlich sind.

Gegenstand der Erfahrung ist auch eine Folie, erhältlich nach diesem Verfahren.

Diese Prozedur kann beliebig häufig wiederholt werden, um dicke Schichteo oder Laminate aufzuhauen. Die erfundungsgemäßen Folien finden beispielsweise Anwendung als Wärmedämmmaterialien.

Daneben können sie als Schallabsorptionsmaterialien direkt oder in der Form von Resonanzabsorbern verwendet werden, da sie eine geringe Schallgeschwindigkeit und, verglichen mit monolithischen Aerogelen oder Xerogelen, eine höhere Schalldämpfung sowie eine verbesserte Schallübertragung von Ultraschallsendern aufweisen.

5 Aufgrund ihrer niedrigen Dielektrizitätskonstanten und ihres geringen dielektrischen Verlustfaktors eignen sie sich auch für elektronische Anwendungen.

Weitere mögliche Anwendungen sind beispielsweise als Adsorptionsmaterialien oder, bei geeignetem porösem Folienmaterial, als Membrane.

10

Beispiele

Beispiel 1

Eine Hostaphan® PET Folie (Hoechst Diafoil Company, Grees, South Carolina) wird mit einem Sauerstoffplasma 3 Stunden bei 2,0 torr behandelt und anschließend zur weiteren Beschichtung mit einer Kieselsäurelösung auf eine waagerechte Unterlage, die an den Seiten eine Erhöhung von 1 cm aufweist, gelegt. Anschließend wird die Folie mit 1 mm einer 9-%-igen Wasserglaslösung, deren Kationen durch eine Ionenaustauschersäule unmittelbar vorher abgetrennt wurden, überschichtet. Der pH-Wert der Lösung wurde zuvor durch geringe Zugabe von 0,1 n Natronlauge auf 4,7 eingestellt. Die Unterlage wird fest verschlossen und auf einer Heizplatte auf 80°C erwärmt. Innerhalb von wenigen (10) Minuten geliert die Lösung zu einem festen Gel, das noch für 3 Stunden bei 80°C gealtert wird. Anschließend wird die Unterlage mit der Folie und dem darauf haftenden Gel mit einer Rate von 2°C pro Minute abgekühlt und mit 9 ml Aceton überschichtet und für 20 Minuten stehen gelassen. Das unterstehende Aceton enthält Wasser aus der Gelschicht. Es wird abgegossen und mit neuem Aceton aufgefüllt. Der Prozeß wird so oft wiederholt, bis der Wassergehalt der abgegossenen wäßrigen Acetonlösung unter 1% (Karl-Fischer-Titration) liegt. Danach wird die Folie mit einer Lösung aus 5% Trimethylchlorsilan in Aceton überschichtet.

Die Unterlage wird erneut verschlossen und für 1 Stunde stehen gelassen. Anschließend wird die überstehende Lösung abgegossen, 3 x mit frischem Aceton für je 20 Minuten nachgewaschen und die Folie mit dem darauf haftenden, oberflächenmodifizierten Gel unverschlossen zur Trocknung in einen Trockenschrank bei 50°C gestellt.

Nach 3 Stunden wird die getrocknete Folie herausgenommen und abgekühlten. Die Aerogelschicht weist leichte Risse auf, bleibt aber auch im getrockneten Zustand auf der Folie haften.

Zur Messung der Wärmeleitfähigkeit werden 5 Schichten der so hergestellten Folie mit Hilfe der Heizdrahtmethode (siehe z. B. O. Nielson, G. Rüschendorfer, J. Groß, J. Fricke, High Temperatures High Pressures, Vol. 21, 267 – 274 (1989) untersucht, die gemessene Leitfähigkeit beträgt 21 mW/mK.

Beispiele 2 bis 22

Die mit dem Gel beschichtete Folie wird nach der Trocknung aus dem Ofen genommen und vorsichtig mit einer Deckfolie aus dem gleichen Material zum Schutz vor mechanischer Zerstörung bedeckt und zur Wärmeleitfähigkeitsmessung verwendet.

Folgende Folien wurden analog zu Beispiel 1 getestet:

45

50

55

60

65

Bsp	Folie	Wärmeleitfähigkeit mW/mK	
2	Polyester (Polyethylenterephthalat) "PET"	14	5
3	Low density Polyethylen	"LDPE"	18
4	Ethylen-Propylen Copolymer	"EP"	17
5	Poly(4-methyl-pentan)	"TPX"	19
6	Polytetrafluorethylen	"PTFE"	17
7	Poly(1-butene)	"PB"	18
8	Polystyrol	"PS"	18
9	Polyvinylacetat	"PVAC"	15
9	Polyvinylchlorid	"PVC"	16
10	Polyvinylidenchlorid	"PVDC"	18
11	Polyvinylfluorid	"PVF"	14
12	Polyvinylacrylnitril	"PAN"	17
13	Polymethylmethacrylat	"PMMA"	16
14	Polyoximethylen	"POM"	19
15	Polyphenylensulfon		18
16	Cellulosetriacetat	"LA"	16
17	Polycarbonat	"PC"	15
18	Polyethylenphthalat	"PEN"	18
19	Polycaprolactam		18
20	Polyhexamethyleneadipamide		17
21	Polyundecanoamid		16
22	Polyimid		19

Beispiel 23

Analog zu dem Herstellungsverfahren aus dem Beispiel 1 wird eine "high density" Polyethylen HDPE Folie verwendet und in die Halterung gelegt. Auf das Sol wird eine 1 mm dicke Schicht aus einem Glasfaservlies GH 50.502 der Firma "Glasfaser Regensburg" gelegt, das zuvor bei 600°C für 30 Minuten ausgeglüht wurde. Das Sol wird analog zu Beispiel 1 hergestellt und über das Glasfaservlies gegossen. Es bildet sich eine 1 mm hohe Solschicht auf der HDPE-Folie, in der das Vlies gleichmäßig verteilt ist. Die weitere Aufarbeitung folgt dem Beispiel 1. Nach der Trocknung wird die mit Aerogel beschichtete Folie mit einer 2. HDPE-Folie bedeckt. Da alle Schichten lichtdurchlässig sind, kann die Faserstruktur des eingeschlossenen Glasfaservlieses deutlich erkannt werden. Die Wärmeleitfähigkeit der Probe beträgt 18 mW/mK.

Beispiel 24

Analog zu Beispiel 23 wird als Unterlage eine PET-Folie verwendet. Darauf wird eine 2 mm dicke faserverstärkte Aerogelschicht hergestellt und anschließend mit einer HDPE-Folie abgedeckt. Die Wärmeleitfähigkeit der Probe beträgt 16 mW/mK.

Analog zu dem Beispiel 23 werden folgende Folien getestet:

Bsp.	Folie	Aerogel-schicht [mm]	WLF mW/mK
48	Polyester (Polyethylenterephthalat) "PET"	2	14
49	Low density Polyethylen	"LDPE"	3
50	Ethylen-Propylen Copolymer	"EP"	4
51	Poly(4-methyl-pentan)	"TPX"	3
52	Polytetrafluorethylen	"PTFE"	2
53	Poly(1-butene)	"PB"	2
54	Polystyrol	"PS"	3
55	Polyvinylacetat	"PVAC"	1
56	Polyvinylchlorid	"PVC"	1
57	Polyvinylidenchlorid	"PVDC"	0.5
58	Polyvinylfluorid	"PVF"	2
59	Polyvinylacrylnitril	"PAN"	3
60	Polymethylmethacrylat	"PMMA"	1
61	Polyoximethylen	"POM"	2
62	Polyphenylensulfon		2
63	Cellulosetriacetat	"LA"	2
64	Polycarbonat	"PC"	1.5
65	Polyethylenaphthalat	"PEN"	1
66	Polycaprolactam		1
67	Polyhexamethylenadipamide		2
68	Polyundecanoamid		1
69	Polyimid		4

Patentansprüche

1. Beschichtete Folie, enthaltend eine Aerogelschicht.
2. Verfahren zur Herstellung einer beschichteten Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man auf eine Folie ein Sol aufbringt und durch Kondensation und Trocknung zu einem Aerogel umsetzt.
3. Verfahren zur Herstellung einer beschichteten Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Aerogel herstellt und auf einer Folie verklebt.
4. Verfahren zur Herstellung einer beschichteten Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Aerogelpulver oder -granulat auf eine Folie aufbringt, eine zweite Folie auflegt und mit der ersten Folie so verschmilzt oder verklebt, daß Bereiche des Aerogels eingeschlossen werden.
5. Verwendung einer beschichteten Folie nach Anspruch 1 als Wärmedämmmaterial.